

499. E. Merck: Ueber α -Furfuräthenpyridin.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 14. August.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Ladenburg habe ich die Einwirkung von Furfurol auf α -Picolin untersucht. Es entsteht unter Wasseraustritt ein Condensationsproduct von der Formel $C_{11}H_9NO$, aus welchem sich durch Anlagerung von 8 Atomen Wasserstoff eine Base von der Zusammensetzung $C_{11}H_{17}NO$ ableitet. Diese Körper stehen zu einander in demselben Verhältniss, wie das jüngst von Baurath ¹⁾ beschriebene Stilbazol und Stilbazolin. Ich nenne den ersteren Körper Furfuräthenpyridin und das Reductionsproduct Furfuräthanpyridin.

Furfuräthenpyridin.

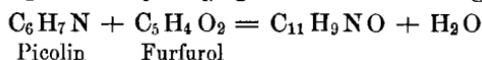
Dieser Körper wurde erhalten, indem gleiche Mengen Furfurol und α -Picolin (Siedepunkt 128—134°) unter Zugabe von etwas Chlorzink auf 160—170° etwa 6 Stunden erhitzt wurden. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich kein Druck. Der Inhalt derselben, eine dunkle Schmiere darstellend, welche stark nach Picolin roch, wurde mit heissem, salzsauren Wasser herausgenommen, und das unzersetzte Furfurol, sowie etwa gebildete flüchtige Kohlenwasserstoffe abdestillirt. Dann wurde mit Kalilauge übersättigt, zuerst gelinde, dann mit Dampf und zuletzt mit überhitztem Dampf überdestillirt. Anfangs ging viel Picolin über, später Oeltropfen, die nach einiger Zeit fest wurden, und beim Ueberleiten mit überhitztem Dampf schied sich im Kühlrohr der neue Körper bereits fest ab, und wurde so direct erhalten, während ein kleinerer Theil aus der wässerigen, milchig-getrübten Lösung mit Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dieser Methode erhielt ich etwa 10 pCt. Ausbeute im Verhältniss zum angewandten Picolin. An der Luft färbt sich die anfangs weisse Substanz rasch dunkel, unter Wasser dagegen blieb sie ziemlich lange hell. Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser. Erwärmt man ein Stückchen davon gelinde in Wasser, so schmilzt es zu einem braunen Oeltropfen. Aus dem milchig-getrübten, wässerigen Destillat scheiden sich in der Kälte schöne Krystallnadeln ab, die sich an der Luft bräunen.

Im Vacuum lässt sich die Rohbase überdestilliren, in hellgelben Oeltropfen, die zu einem Kuchen von krystallinischem Gefüge erstarren. Die frischdestillirte Base riecht schwach, aber charakteristisch; bei längerem Stehen jedoch tritt der Picolingeruch wieder hervor.

¹⁾ Inaugural-Dissertation, Kiel 1888; diese Berichte XXI, 818.

Der Schmelzpunkt liegt bei 51—53°. Lakmus wird nicht von ihr gebläut, doch bildet sie Salze.

Die Bildung des Körpers ging nach der Gleichung

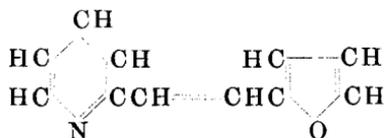


vor sich.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NO}$	I.	II.	
C	77.18	77.2	—	pCt.
H	5.26	5.65	—	»
N	8.18	—	8.39	»

Die Structur der Base ist wohl:



Das Quecksilbersalz fällt als gelber Niederschlag aus, der sich leicht umkrystallisiren lässt. Es krystallisirt in schönen Nadeln, deren hellgelbe Farbe auch durch häufiges Umkrystallisiren nicht zu entfernen ist. Unter dem Mikroskop sehen die einzelnen Krystalle fast farblos aus, beim Erhitzen auf 100° werden sie opac und gelb. Schmelzpunkt 133°.

Die Formel des Salzes ist:



Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden		
	für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NOHClHgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	I.	II.	III.
C	26.64	26.87	26.77	—
H	2.22	2.05	2.66	—
H_2O	3.63	—	—	3.62
	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{NOHClHgCl}_2$	Gefunden		
Hg	42.09	42.49 pCt.		

Das Platinsalz fällt aus concentrirten Lösungen als gelber Niederschlag aus, der sich nicht umkrystallisiren lässt. Aus verdünnter salzsaurer Lösung der Base lässt sich durch Zusatz von Platinchlorid in der Siedehitze, ohne dass ein Niederschlag entsteht, das Platinsalz als mikrokrystallinisches Pulver gewinnen. Es stellt röthlich-gelbe Nadeln dar, die bei 110° opac werden.

Die Krystallwasser-Bestimmung ergab (bei 110°):

	Berechnet	Gefunden
2 Mol. H_2O	4.49	4.58 pCt.

Die Platinbestimmung ergab:

für $(C_{11}H_9NOHCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$	Berechnet	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	33.57	33.85	34.01	— pCt.
H	3.05	3.24	3.36	— »
Pt	24.85	—	—	24.44 »

Der Schmelzpunkt liegt bei 155° (unter Zersetzung).

Das Pikrat krystallisirt in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 185 bis 190° und hat die Formel

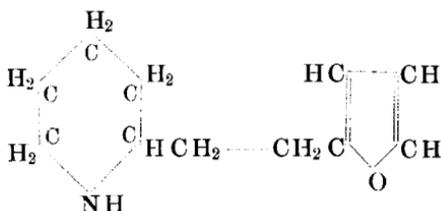


Berechnet für $C_{17}H_{12}N_4O_8$		Gefunden
C	56.0	51.45 pCt.
H	3.0	3.21 »

Auf Zusatz von Goldchlorid entsteht ein Niederschlag von rothbrauner Farbe, der sich jedoch nicht krystallisiren lässt.

α -Furfuräthanpiperidin.

Durch Reduction des Furfuräthenpyridins mit Natrium und Alkohol lässt sich unter Addition von 8 Atomen Wasserstoff eine Base gewinnen von der Formel $C_{11}H_{17}NO$, der folgende Structur zukommt:



Diese Base zeichnet sich vom ursprünglichen Körper durch stark alkalische Reaction und ausgesprochenen Piperidingeruch aus; sie ist flüssig und siedet bei $245 - 247^{\circ}$.

Die Elementaranalyse ergab:

für $C_{11}H_{17}NO$	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	73.74	73.19	— pCt.
H	9.5	9.56	— »
N	7.82	—	8.17 »

Die Reduction geschah mittelst Natrium und absoluten Alkohol nach der bekannten Methode. Nach Zerstörung des Alkoholats durch Wasser und Vertreibung des Alkohols schied sich die Base als helles Oel ab und konnte mittelst Scheidetrichter von der Kalilösung getrennt werden.

Von Salzen wurden dargestellt: Das Chlorhydrat, Jodhydrat und Bromhydrat, alle drei gut krystallisierende, und leicht erhaltliche Körper.

Dem Chlorhydrat kommt die Formel



und der Schmelzpunkt $145-148^{\circ}$ zu.

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NOHCl}$	Gefunden	
		I.	II.
C	61.29	61.28	— pCt.
H	8.35	8.54	— »
Cl	16.46	—	16.21 »

Das Bromhydrat hat die Formel



und den Schmelzpunkt $133-135^{\circ}$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NOHBr}$	Gefunden	
		I.	II.
C	50.82	51.34	— pCt.
H	6.93	7.07	— »
Br	30.7	—	30.2 »

Die Krystalle sind ebenso gut ausgebildet wie die des Chlorhydrats, jedoch immer etwas gelblich gefärbt.

Das Jodhydrat krystallisirt in seidenweichen Nadeln und hat den Schmelzpunkt $119-121^{\circ}$.

Die Analyse ergab:

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NOHJ}$	Gefunden	
		I.	II.
C	43.38	43.21	— pCt.
H	6.52	6.11	— »
J	41.27	—	41.3 »

Ueber die physiologischen Wirkungen des Furfuräthanpiperidins hat Hr. Prof. Falk hierselbst die Liebenswürdigkeit gehabt einige Untersuchungen zu machen, deren Resultate aber noch ausstehen, doch steht es schon sicher, dass die toxischen Wirkungen dieser Base an Intensität die des Stilbazolins bedeutend übertreffen, und denen des Coniins sehr nahe stehen.